

㊦ 特 許 公 報 (B 2)

平3-79680

㊦ Int. Cl. *

G 21 K 4/00
G 03 C 5/16

識別記号

庁内整理番号

8805-2G
8910-2H

㊦公告 平成3年(1991)12月19日

発明の数 1 (全6頁)

㊦発明の名称 放射線像変換パネル

審 判 平1-10720

㊦特 願 昭57-65609

㊦公 開 昭58-182600

㊦出 願 昭57(1982)4月20日

㊦昭58(1983)10月25日

㊦発 明 者 荒 川 哲 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会
社内

㊦発 明 者 高 橋 健 治 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会
社内

㊦出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地
会社

㊦代 理 人 弁理士 柳 川 泰 男

審判の合議体 審判長 佐々木 定雄 審判官 大里 一 幸 審判官 伏見 隆夫

㊦参考文献 特開 昭55-163500 (JP, A)

1

㊦特許請求の範囲

1 平均粒子径が3~7 μ mの範囲にあり、幾何標準偏差 σ_g が1.8以下、60 μ m以上の粒子の含有率が1重量%以下、かつ2 μ m以上の粒子の含有率が50重量%以上であるような粒子径分布を有する輝尽性蛍光体粒子が結合剤中に分散してなる輝尽性蛍光体層を有する医療診断用の放射線像変換パネル。

2 輝尽性蛍光体粒子の30 μ m以上の粒子の含有率が2重量%以下である請求項1項記載の放射線像変換パネル。

発明の詳細な説明

本発明は輝尽性蛍光体を用いた放射線像変換パネルに関するものであり、特に感度および画像特性(鮮鋭度および粒状性)が共に優れた両者のバランスの良い医療診断用に適した放射線像変換パネルに関するものである。

放射線像変換方法の1つとして最近注目されているものに米国特許第3859527号、同第4258264号(特開昭55-12429号)、同第4236078号(特開昭55-12144号)、同第4239968号(特開昭55-12145号)明細書等、および特開昭55-163472号公報、同特開昭55-88740号公報そして同55-11639号公

2

報に記載された方法がある。この方法は輝尽性蛍光体[放射線を照射した後、可視光線および赤外線から選ばれる電磁波(以下励起光という)で励起すると発光を示す蛍光体。ここで放射線とはX線、 α 線、 β 線、 γ 線、高エネルギー中性子線、電子線、真空紫外線、紫外線等の電磁波あるいは粒子線をいう]からなる層を有する放射線像変換パネルを利用するもので、前記の公開公報に記載されているように、たとえば医療診断などにおいて被写体を透過した放射線を該パネルの輝尽性蛍光体に吸収せしめ、しかる後該パネルを励起光で走査し、該蛍光体中に蓄積されている放射線像を輝尽発光として時系列化して取り出し、これを電氣的に処理して画像化するものである。

かかる放射線像変換方法にあつては感度が高く、かつ画像特性(鮮鋭度および粒状性)が高いことが望ましい。特に、放射線像変換パネルの主要な用途である医療診断における被写体の放射線画像の取得のために行なわれる放射線像変換方法においては、鮮明な放射線画像を得て、豊富な画像情報を入手するために、画像特性(特に鮮鋭度および粒状性)が優れていることが要求される。感度および画像特性は用いられる光電変換装置の

種類や施される画像処理の種類などにも左右されるが、放射線像変換パネルの特性に負うところが大きい。ところが、放射線像変換パネルの感度は用いる輝尽性蛍光体の粒子径が大きくなるほど向上するが、得られる画像特性は逆に粒子径が大きくなるほど低下してしまうし、また用いる輝尽性蛍光体の粒子径を小さくするほど得られる画像特性は向上するが逆に放射線像変換パネルの感度は低下してしまう傾向を持つ。特開昭55-163500号公報に記載された発明では、上記の問題点を考慮して、放射線像変換パネルの輝尽性蛍光体層を着色することにより、得られる放射線画像の鮮鋭度を向上させる方法が記載されている。すなわち、この公報の記載によれば、放射線像変換パネルに用いる輝尽性蛍光体として、平均粒子径が0.1乃至100 μm のもの、特に1乃至30 μm のものが好ましいと示しているが、該公報に記載されている実施例によれば、そのように粒度調整されたと理解される輝尽性蛍光体を用いて製造した蛍光体層を有する放射線像変換パネルであつても、着色を施さない限り、MTF値で表わされる鮮鋭度が全て20以下（2サイクル/mmでの測定値）であつて、医療診断の目的には満足できるレベルということとはできない。このため、該公報に記載の発明では、蛍光体層を一定の条件下で着色し、この着色により、得られる画像の高鮮鋭度化を図っている。この蛍光体層の着色により確かにMTF値は向上し、得られる画像の画質向上が実現するが、その着色によつて感度が低下するとの問題がある。また、着色剤の種類によつては、それ自体が発光を示し、得られる画像にかえつてノイズをもたらす場合がある。勿論、着色によつて感度が低下しても、鮮鋭度が向上した放射線像変換パネルは、放射線撮影の目的および撮影部位等により充分に有効に利用できる場合があり、また後者の着色剤自体の発光によるノイズの発生に対しても、着色剤を適当に選択することにより解決が可能である。しかしながら、着色前の状態であつても鮮鋭度と充分な感度を、優れた粒状性ととも示す輝尽性蛍光体層を得ることができれば、そのままでも実用性が高く、また更に適宜着色を施すことにより、鮮鋭度と感度とのバランスを目的に応じて自由に調整した輝尽性蛍光体層を得ることができるとの利点がある。

従つて本発明の目的は感度が高く、同時に優れた画像特性を得ることのできる医療診断用の放射線像変換パネルを提供するにある。

本発明は、平均粒子径が3~7 μm の範囲にあり、幾何標準偏差 σ_g が1.8以下、60 μm 以上の含有率が1重量%以下、かつ2 μm 以上の粒子の含有率が50重量%以上であるような粒子径分布を有する輝尽性蛍光体粒子が結合剤中に分散してなる輝尽性蛍光体層を有する医療診断用の放射線像変換パネルにある。

すなわち本発明は、放射線像変換パネルの蛍光体層の形成に用いる輝尽性蛍光体粒子を、その平均粒子径を特定の狭い範囲に入るように小さめとし、かつ粒子分布を狭い範囲とすることにより、高い鮮鋭度と良好な粒状性とが同時に得られるとの本発明者の知見に基づき、完成されたものである。

本発明による効果は、たとえば、前記の特開昭55-163500号公報に記載された発明では二価のユーロビウム付活弗化臭化バリウム蛍光体(BaFBr: E²⁺)を用いて作成した厚さ300 μm の無着色の蛍光体層の示す、2サイクル/mmでのMTF値が18であるのに対し、同一の蛍光体で本発明の条件を満たす粒子分布を持つものを用い、同一の蛍光体/バインダ比、そして同一の厚みを有する無着色の蛍光体層の示す、2サイクル/mmでのMTF値は30以上となり、そして、その場合でも、高い感度を示し、かつ得られる画像の粒状性も、従来のX線写真撮影によつて得られる画像と同程度あるいはそれよりも更に良好となることから明らかである。

以下に輝尽性蛍光体として二価のユーロビウム付活弗化臭化バリウム蛍光体(BaFBr: Eu²⁺)が用いられた放射線像変換パネルを例にとつて本発明を具体的に説明する。

下記の表は粒子径分布の異なるBaFBr: Eu²⁺蛍光体を用いて製造した8枚の放射線像変換パネル(N_o1~8)の感度および画像特性(鮮鋭度および粒状性)を示すものである。放射線像変換パネルN_o1~8に用いられているBaFBr: Eu²⁺蛍光体はそれぞれ第1図のN_o1~8に示される粒子径分布を有する。第1図の粒子径分布について更に詳しく説明すれば以下の通りである。

N_o1の曲線が表わす粒子径分布

5

| | |
|------------------|--------|
| 100 μ m以上の粒子 | 0 重量% |
| 1 μ m以上の粒子 | 約35重量% |
| No 2の曲線が表わす粒子径分布 | |
| 100 μ m以上の粒子 | 0 重量% |
| 1 μ m以上の粒子 | 約88重量% |
| 60 μ m以上の粒子 | 0 重量% |
| 2 μ m以上の粒子 | 約28重量% |
| 30 μ m以上の粒子 | 0 重量% |
| 5 μ m以上の粒子 | 1 重量% |
| No 3の曲線が表わす粒子径分布 | |
| 100 μ m以上の粒子 | 0 重量% |
| 1 μ m以上の粒子 | 約99重量% |
| 60 μ m以上の粒子 | 0 重量% |
| 2 μ m以上の粒子 | 約89重量% |
| 30 μ m以上の粒子 | 0 重量% |
| 5 μ m以上の粒子 | 約18重量% |
| No 4の曲線が表わす粒子径分布 | |
| 100 μ m以上の粒子 | 0 重量% |
| 1 μ m以上の粒子 | 約99重量% |
| 60 μ m以上の粒子 | 0 重量% |
| 2 μ m以上の粒子 | 約95重量% |
| 30 μ m以上の粒子 | 0 重量% |
| 5 μ m以上の粒子 | 約55重量% |
| No 5の曲線が表わす粒子径分布 | |
| 100 μ m以上の粒子 | 0 重量% |
| 1 μ m以上の粒子 | 100重量% |
| 60 μ m以上の粒子 | 0 重量% |
| 2 μ m以上の粒子 | 約98重量% |
| 30 μ m以上の粒子 | 0 重量% |
| 5 μ m以上の粒子 | 約75重量% |
| No 6の曲線が表わす粒子径分布 | |
| 100 μ m以上の粒子 | 0 重量% |
| 1 μ m以上の粒子 | 100重量% |
| 60 μ m以上の粒子 | 0 重量% |
| 2 μ m以上の粒子 | 約99重量% |
| 30 μ m以上の粒子 | 約4重量% |
| 5 μ m以上の粒子 | 約84重量% |
| No 7の曲線が表わす粒子径分布 | |
| 100 μ m以上の粒子 | 0 重量% |
| 1 μ m以上の粒子 | 100重量% |
| 60 μ m以上の粒子 | 約2重量% |
| 2 μ m以上の粒子 | 約99重量% |
| 30 μ m以上の粒子 | 約25重量% |
| 5 μ m以上の粒子 | 約96重量% |

6

No 8の曲線が表わす粒子径分布

| | |
|------------------|--------|
| 100 μ m以上の粒子 | 約2重量% |
| 1 μ m以上の粒子 | 100重量% |

第1図（および必要により前記の粒子径分布の
5 数値）から、各粒子径分布曲線No 1～8のそれぞ
れについて、「粒子径」と「積算ふるい上径R
(%)」（すなわち、第1図の横軸に示された各粒子
径と、その粒子径以上の粒子径を有する粒子の積
算量（含有量）、積算オーバーサイズともいう）」
10 との関係を読み取り、これを「最新粉粒体プロセ
ス技術集成（基礎技術編）（財産業技術センター、
昭和49年3月15日発行）」の337頁に記載の正規確
率紙〔横軸はlog(粒子径)であるので、第1図の
スケールをそのまま用いた〕に書き込み、No 1～
15 8の各粒子について、第2図に示す対数正規分布
(重量基準)のグラフを得た。この第2図におい
て、縦軸（右側）が表わす積算オーバーサイズ
(積算ふるい上径=R)の50%の位置に対応する
位置にあたる粒子径（50%径=D₅₀）が平均粒子
20 径（重量基準）である。

また「 σ_g 」は、幾何標準偏差であり、粒子径分
布の広がり意味する。この幾何標準偏差は、上
記の「最新粉粒体プロセス技術集成（基礎技術
編）」338頁に記載されている下記の計算式：

$$\sigma_g = \frac{(\text{積算ふるい上15.87\%径})}{50\%粒子径}$$

に従い、積算オーバーサイズR(縦軸)の15.87%
の位置に対応する粒子径を各粒子のグラフから読
み取った値を、上記の50%粒子径で除して求めた
30 値である。

粒子径分布曲線No 1～8のそれぞれについて求
めた、50%粒子径、積算ふるい上15.87%径、そ
して幾何標準偏差(σ_g)を以下に示す。

| 粒子径分 布曲線 | 50%粒 子径 | 積算ふるい 上15.87% | 幾何標準偏 差(σ_g) |
|-------------|------------|------------------|--------------------------|
| No 1 | 0.77 | 1.23 | 1.60 |
| No 2 | 1.43 | 2.15 | 1.50 |
| No 3 | 3.0 | 4.17 | 1.57 |
| No 4 | 4.5 | 7.5 | 1.67 |
| No 5 | 6.4 | 11 | 1.72 |
| No 6 | 8.8 | 17.5 | 1.99 |
| No 7 | 19.5 | 30 | 2.07 |
| No 8 | 22 | 48 | 2.19 |

なお、各放射線像変換パネルは次のようにして

製造した。すなわち、まずBaFBr:Eu²⁺蛍光体 8重量部と硝化綿(結合剤) 1重量部とを溶剤(アセトン、酢酸エチルおよび酢酸ブチルの混液)を用いて混合し、粘度がおおよそ50センチストークスの塗布液を調製した。次にこの塗布液を水平に置いたポリエチレンテレフタレートフィルム(支持体)上に均一に塗布し、一昼夜放置して自然乾燥することによって層厚が約300 μ mの蛍光体層を形成し、放射線像変換パネルとした。

また下記の表に示される感度、鮮鋭度および粒状性は以下のようにして測定した。

感度については、放射線像変換パネルに管電圧80KVpのX線を照射した後、パネルをHe-Neレーザー光(633nm)で走査して励起し、蛍光体層から放射される輝尽発光を受光器(分光感度S-5の光電子増倍管)で受光してその強度を測定した。下記の表において感度は相対値で示されている。

鮮鋭度については、放射線像変換パネルに鉛製のMTFチャートを通して管電圧80KVpのX線を照射した後パネルHe-Neレーザー光で走査して励起し、蛍光体層から放射される輝尽発光を上記と同じ受光器で受光して電気信号に変換し、これをアナログ/デジタル変換して磁気テープに記録し、磁気テープをコンピューターで分析して磁気テープに記録されているX線像の変調伝達関数(MTF)を調べた。下記の表には空間周波数2サイクル/mmにおけるMTF値(%)が示されている。

また粒状性については、放射線像変換パネルに管電圧80KVpのX線を照射した後パネルをHe-Neレーザー光で走査して励起し、蛍光体層から放射される輝尽発光を上記と同じ受光器で受光して電気信号に変換し、これをフィルムスキャナーによって通常の写真フィルムに記録し、得られた画像の粒状性を目視で評価した。なお下記の表において粒状性は増感紙(富士写真フィルム製、ハイスクリーンスタンダード)とX線写真フィルム(富士写真フィルム製、RX)を使用した従来実用のX線写真撮影によって得た画像の粒状性と比較して示されている。○印は前記の増感紙とフィルムを使用したX線写真撮影によって得た画像と同等の粒状性を意味し、◎印はそれよりも良好な粒状性を意味する。また△印はX線写真撮影によ

って得た画像よりもやや荒い粒状性を意味し、×印はそれよりも著しく荒い粒状性を意味する。

| パネ ルNo | 粒子径分布 | 感度(相 対値) | 鮮 鋭 度 (MTF 値) | 粒状性 |
|-----------|-------|-------------|------------------|-----|
| 図面の曲線 | | | | |
| 1 | No 1 | 1.5 | 75 | ◎ |
| 2 | No 2 | 10 | 60 | ◎ |
| 3 | No 3 | 25 | 46 | ◎ |
| 4 | No 4 | 60 | 38 | ○ |
| 5 | No 5 | 80 | 30 | ○ |
| 6 | No 6 | 120 | 20 | △ |
| 7 | No 7 | 130 | 15 | △ |
| 8 | No 8 | 140 | 8 | × |

上記の表と、先に記載した各粒子径曲線に対応するそれぞれの蛍光体粒子の平均粒子径および幾何標準偏差とから明らかなように、平均粒子径が大きく、幾何標準偏差も大きい粒子からなる蛍光体(No 6~8)は、得られる画像の鮮鋭度(MTF値)が充分でない上に、画像の粒状性も、従来のX線写真撮影によって得られる画像に比較して劣っている。一方、蛍光体の平均粒子径が小さい場合には、幾何標準偏差が小さくても(No 1および2)は、得られる画像の鮮鋭度(MTF値)が高く、粒状性も優れているが、感度が顕著に低下しているため、実用上において満足できるものと言うことができない。

これに対して、本発明に従う粒子分布を有する輝尽性蛍光体を用いて製造した放射線像変換パネルは、感度においては、大きい粒子からなる蛍光体(No 6~8)に比べて若干劣るものの、依然として高いレベルにあり、得られる画像の鮮鋭度および粒状性が優れており、この結果、実用性の高い放射線像変換パネルということができる。

上述の表は輝尽性蛍光体がBaFBr:Eu²⁺蛍光体である場合を例として記したものが、BaFBr:Eu³⁺蛍光体以外の輝尽性蛍光体についても粒子径分布と感度、画像特性の関係が同表と同じような傾向を示すことが確認された。

従って本発明においては上述した粒子径分布を有する輝尽性蛍光体なら全て使用可能である。かかる輝尽性蛍光体の例としては以下のものが挙げられる。

米国特許第3859527号明細書に記載されている

SrS:Ce, Sm, SrS:Eu, Sm, La₂O₃S:Eu, Smおよび(Zn, Cd)S:MnX(但しXはハロゲンである)、米国特許第4236078号明細書に記載されているZnS:Cu, Pb, BaO·xAl₂O₃·Eu(但しxは0.8≤x≤10である)およびM^{II}O·xSiO₂:A(但しM^{II}はMg, Ca, Sr, Zn, CdまたはBaであり、AはCe, Tb, Eu, Tm, Pb, Tl, BiまたはMnであり、xは0.5≤x≤2.5である)、LnOX:xA(但しLnはLa, Y, GdおよびLuのうちの少なくとも1つ、XはClおよびBrのうちの少なくとも1つ、xは0<x≤0.1である)、米国特許第4239968号明細書に記載されている(Ba_{1-x}, M^{II}x)FX:yA(但しM^{II}はMg, Ca, Sr, ZnおよびCdのうちの少なくとも1つ、XはCl, BrおよびIのうちの少なくとも1つ、AはEu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, YbおよびErのうちの少なくとも1つ、xは0≤x≤0.6, yは0<y≤0.1である)、特開昭55-12143号公報に記載されている(Ba_{1-x-y}, Mg_x, Ca_y)FX:aEu²(但しXはCl, BrおよびIのうちの少なくとも1つ、xおよびyは0<x+y≤0.6かつxy≠0であり、aは10⁻⁶≤a≤5x10⁻²である)、米国特許第4261854号明細書に記載されているBaFX:xCe, yA(但しXはCl, BrおよびIのうちの少なくとも1つ、AはIn, Ta, Gd, SmおよびZrのうちの少なくとも1つ、xは0<x≤2x10⁻¹, yは0<y≤5x10⁻²である)、特開昭56-2386号公報に記載されたBaF₂·aBaX₂·bMe^IF·cMe^{II}F²·dMe^{III}F₃:eLn(但しXはCl, BrおよびIのうちの少なくとも1つ、Me^IはLiおよびNaのうちの少なくとも1つ、Me^{II}はBe, CaおよびSrのうちの少なくとも1つ、Me^{III}はAl, Ga, YおよびLaのうちの少なくとも1つ、LnはEu, CeおよびTbのうちの少なくとも1つ、aは0.90≤a≤1.05, bは0≤b≤0.9, cは0≤c≤1.2, dは0≤d≤0.03, eは10⁻⁶≤e≤0.03であり、かつb, c, dは同時に0ではない)、特開昭56-2386号公報に記載されている特開昭56-2386号公報の蛍光体にMgF₂を添加した蛍光体、特開昭56-74175号公報に記載されているBaFX·aLiX'·bBeX''·cM^{III}X''':dA(但しX, X', X''およびX'''はCl, BrおよびIのうちの少なくとも1つ、M^{III}はAlおよびGaのうちの少なくとも1つ、AはEu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho,

Nd, Yb, Er, Gd, Lu, SmおよびYのうちの少なくとも1つ、aは0≤a≤0.1, bは0≤b≤0.1, cは0≤c≤0.1, dは10⁻⁶≤d≤0.2であり、かつ0≤a+b+c≤0.1である)等の輝尽性蛍光体。

実用的な面からは、輝尽性蛍光体450~1100nm、特に450~750nmの励起光によって300~600nmの輝尽発光を示すものであるのが好ましい。

本発明の放射線像変換パネルは前述した粒子径分布を有する輝尽性蛍光体層を有するものである。蛍光体層が自己支持性のものである場合には蛍光体層自体が放射線像変換パネルとなり得るが、一般には蛍光体層は適当な支持体上に設けられて放射線像変換パネルが構成される。蛍光体層の厚みは場合によって異なるが、一般に20μ~1mm、好ましくは100μm~500μmの範囲である。蛍光体層を構成するための結合剤は特に限定はされない。

支持体としては種々のシート状物質が用いられ、特に限定されるものではないが可撓性を有する高分子材料からなるシートが好ましい。

蛍光体層と支持体の間には光反射層もしくは光吸収層、または下塗層などの補助層が設けられてもよい。

蛍光体層を物理的、化学的に保護するために一般には蛍光体層上に保護膜が設けられる。保護膜の厚さは3~20μ程度が望ましい。

なお放射線像変換パネルは、特開昭56-163500号公報に開示されているように着色剤によって着色されていてもよく、また蛍光体層中に特開昭55-146447号公報に開示されているように白色粉末が分散されていてもよい。いずれも鮮鋭度を更に改良する効果がある。

以上説明したように、本発明は感度および得られる画像特性が共に良好であり、両者のバランスの良い放射線像変換パネルを提供するものであり、その工業的利用価値は大である。

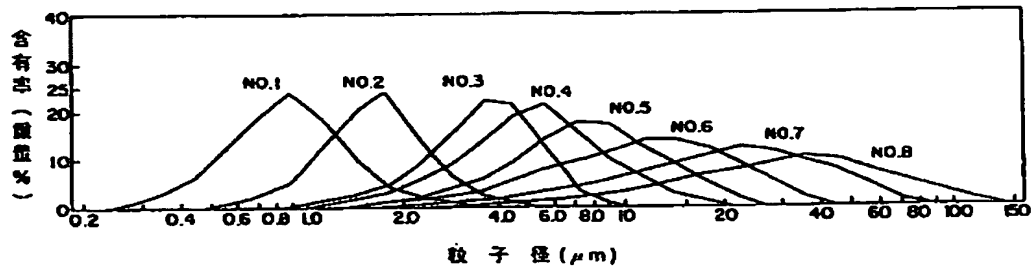
図面の簡単な説明

第1図はBaFBr:Eu²⁺蛍光体の粒子径分布を示すグラフである。第2図は、第1図に示した粒子径分布のグラフから、No.1~8の各粒子について求めた粒子径(μm)と積算オーバーサイズ(%) [右側の縦軸]との関係を示す対数正規分布

11

のグラフである。

第 1 図



第 2 図

